

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-329325

(43)Date of publication of application : 27.11.2001

(51)Int.Cl.

C22C 14/00
A61L 27/00
// C22K 1:00

(21)Application number : 2000-146686

(71)Applicant : TOHOKU TECHNO ARCH CO LTD

(22)Date of filing : 18.05.2000

(72)Inventor : HANADA SHUJI
WATANABE SADA O
MASAHASHI NAOYA
HOSODA HIDEKI

(54) SHAPE MEMORY ALLOY FOR LIVING BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ternary shape memory alloy for the living body in which Sn free from the indication of toxicity is added as a third element to a Ti alloy composed of elements excellent in suitability to the living body.

SOLUTION: This shape memory alloy for the living body is composed of an alloy material containing, as the main elements, both or at least one element of Ti and Zr, both or at least one element of Nb and Ta and Sn as the other element, this alloy material has shape memorizing characteristics or superelasticity, and, in the shape memory alloy for the living body, preferably, the total elemental percentage of Nb and Ta occupied in the above alloy material is 10 to 20 at.%, and also, the elemental percentage of Sb occupied in the above alloy material is 3 to 6 at.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3521253

[Date of registration] 20.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-329325

(P2001-329325A)

(43)公開日 平成13年11月27日(2001.11.27)

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	P I	テマコード*(参考)
C 2 2 C 14/00		C 2 2 C 14/00	Z 4 C 0 8 1
A 6 1 L 27/00		A 6 1 L 27/00	U
			L
// C 2 2 K 1:00		C 2 2 K 1:00	

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-146686(P2000-146686)

(22)出願日 平成12年5月18日(2000.5.18)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年11月20日
社団法人日本金属学会発行の「日本金属学会講演概要」
に発表

(71)出願人 899000035

株式会社 東北テクノアーチ

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉468番地

(72)発明者 花田 修治

宮城県仙台市太白区山田自由ヶ丘43-20

(72)発明者 渡辺 貞夫

宮城県黒川郡富谷町日吉台2-15-11

(72)発明者 正橋 直哉

宮城県仙台市宮城野区小田原2-7-31ア

リスコート小田原301号

(74)代理人 100098729

弁理士 重信 和男 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 生体用形状記憶合金

(57)【要約】

【課題】 生体適合性に優れた元素で構成されているT i合金に着目し、第3元素として毒性の指摘のないS nを加えた3元素合金を生体用の形状記憶合金として提案する。

【解決手段】 生体用形状記憶合金は、T iとZ rの両方または少なくとも1つの元素、N bとT aの両方または少なくとも1つの元素、そして他の元素としてのS n、を主要元素として構成される合金材であり、この合金材が形状記憶特性または超弾性を有することを特徴としており、この生体用形状記憶合金は、前記合金材に占めるN bとT aの合計元素パーセンテージが、10～20a t %であり、かつ前記合金材に占めるS bの元素パーセンテージが、3～6a t %であるのが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Ti と Zr の両方または少なくとも 1 つの元素、Nb と Ta の両方または少なくとも 1 つの元素、そして他の元素としての Sn、を主要元素として構成する合金材であり、この合金材が形状記憶特性または超弾性を有することを特徴とする生体用形状記憶合金。

【請求項 2】 前記合金材に占める Nb と Ta の合計元素パーセンテージが、10～20 at. % であり、かつ前記合金材に占める Sn の元素パーセンテージが、3～6 at. % である請求項 1 に記載の生体用形状記憶合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、人体のほばいたるところに一時的または半永久的に利用される生体用形状記憶合金に関する。

【0002】

【従来の技術】TiNi 合金（ニチノール）は生体用の形状記憶合金や超弾性合金として人体のほばいたるところに一時的あるいは半永久的に利用されている。ところが最近ヨーロッパでは人体のNiアレルギーが問題視されるようになり、TiNi 合金も生体適合性の観点から近い将来使用禁止になる可能性が高いと言われている。そこで、人体に対する毒性やアレルギー性のある元素を全く含まない形状記憶合金の発明が求められるようになった。

【0003】各種純金属に対しての鶏胚心筋繊維芽組織の細胞成長係数及びマウス繊維芽組織由来 L929 細胞の細胞相対増殖率をまとめたものを図 1 に示す。この結果から、V、Cd、Co、Cu、Zn、Hg などでは細胞毒性が強く、Zr、Ti、Nb、Ta、Pt、Au などは生体適合性に優れている事がわかる。さらに、生体内における耐食性の指標となる分極抵抗と、生体適合性の関係を整理した結果を図 2 に示す。この図からは、Pt、Ta、Nb、Ti、Zr が生体適合性に優れているということが言える。

【0004】上記するように生体用の形状記憶合金として用いられてきている合金は、TiNi 合金がほとんどであり、Ni の強いアレルギー性が懸念されるようになったため、Ni を含まない形状記憶合金が注目されつつある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明においては、生体用の形状記憶合金として Baker や Ahmed らによって形状記憶効果が観察されており、この生体適合性に優れた元素で構成されている Ti 合金に着目し、第 3 元素として毒性の指摘のない Sn を加えた 3 元系合金を生体用の形状記憶合金として提案するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の生体用形状記憶

合金は、Ti と Zr の両方または少なくとも 1 つの元素、Nb と Ta の両方または少なくとも 1 つの元素、そして他の元素としての Sn、を主要元素として構成される合金材であり、この合金材が形状記憶特性または超弾性を有することを特徴としている。本発明の生体用形状記憶合金は、前記合金材に占める Nb と Ta の合計元素パーセンテージが、10～20 at. % であり、かつ前記合金材に占める Sn の元素パーセンテージが、3～6 at. % であるのが好ましい。

【0007】これら本発明によれば、Nb および Ta は Ti および Zr のマルテンサイト変態温度を下げる β 安定型であり、Ti および Zr のマルテンサイト変態・形状記憶効果を人体に使用できる室温近傍まで下げることができる。Sn は α 安定型元素であるもののマルテンサイト変態温度をほとんど上昇させず、 β 相を不安定化しマルテンサイトを熱弾性型にすることができる。また、形状記憶効果の発現にはマルテンサイト逆変態を制御する短範囲規則度が重要な因子であるといわれているが、Sn は Ti および Zr 原子と強い相互作用を有しており、強い短範囲規則化を示すことが期待される点も安定した形状記憶効果の発現に有利であり、マルテンサイト変態すなわち形状記憶特性を生体用として使用できるように Sn を適量添加することにより、人体の温度である 37℃前後で形状記憶特性が得られた。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づいて実施例を説明する。

【0009】本実験で作製した試料の合金組成を表にして図 3 に示す。実験組成範囲を決定するにあたっては、Murray による Ti-Nb 二元系状態図、及び Ahmed らがまとめた Ti-Nb 二元系のマルテンサイト変態点の組成依存性を参考にして、焼き入れたときに β 単相になり、マルテンサイト変態点が高くなりすぎないように組成を選択した。

【0010】合金は、純 Ti（純度 99.99%）、純 Nb（純度 99.99%）、純 Sn（純度 99.99%）を原料とし、アルゴンアーク溶解によって作製した。

【0011】目標組成に秤量する前に、純 Ti および純 Nb はフッ化水素酸 25 vol. %、硝酸 25 vol. %、純水 50 vol. % 溶液による酸洗い後アセトン洗浄、純 Sn はアセトン洗浄を行い、表面の汚れを除去した。溶解はアルゴン雰囲気中で水冷銅ハースと非消耗型タングステン電極を用いたアーク溶解炉で行い、ボタン状のインゴットを作成した。溶解前には Ti ゲッターを 10 分間溶解し、残存する不純物酸素などを取り除いた。インゴットの重量は約 30 g である。合金成分の偏析を少なくするため、インゴットの天地を逆さまにして溶解・凝固を 4 回繰り返した。

【0012】溶製後のインゴットは真空雰囲気中で 11

00℃×12時間の均質化熱処理を行い、炉冷した。その後、厚さ1mmになるように冷間圧延した。圧延した板から放電加工機を用いて各種試験片形状に試料を切り出し、表面の酸化膜を研磨により除去した後、不透明石英管に真空封入し、950℃×30分間の溶体化処理を行い、氷水中に焼き入れた。

【0013】作製した合金が形状記憶効果を有するかどうかを調べるために簡易曲げ試験を行った。その写真を図4、図5、図6に示す。左側が丸棒に巻きつけて変態を加えた後で丸棒から取り外したときの写真、右側が加熱後の写真である。

【0014】図4、図5の(a)～(e)は4at.% Snを含む合金の形状記憶効果であり、Nb量が增加する順に並べて示してある。14Nb4Sn、16Nb4Sn、17Nb4Snでは形状の回復が見られたが、18Nb4Sn、20Nb4Snでは形状は回復しなかった。この写真の中で、完全に形状が回復して直線に戻った試験片の端についているのは、試験片を立たせておくための粘土である。加熱前の試験片の変形の度合いを見ると、14Nb4Sn、16Nb4Sn、20Nb4Snは丸棒から取り外した後でも比較的大きく変形している。すなわち、残留ひずみが大さいが、17Nb4Sn、18Nb4Snでは丸棒からはずして変形応力を除くと、他の3つと比較してあまり変形していないことがわかる。

【0015】次に、図6の(f)～(i)に12at.% Nbを含む合金をSn量が增加する順に並べて示した。12Nb4Sn、12Nb6Snでは形状の回復が見られ、12Nb7Sn、12Nb8Snでは回復しなかった。また、12Nb6Snは他の3つと比較して加熱前の残留ひずみが小さかった。

【0016】以上のような曲げ試験を行い、加熱前と加熱後で試験片の曲率を測定し、形状回復率を計算した結果を図7にまとめた。この図から、低Nb、低Sn側では形状回復率は100%で完全に形状が回復しているが、14Nb6Sn、16Nb5Sn、18Nb4Snでは加熱しても変形ひずみが残存し、それら以上にNb量、あるいはSn量が多い合金では本実験条件下では形状記憶効果は見られないことがわかる。ここで、Msはマルテンサイト変態開始温度、Mrは終了温度、ならびにAsはオーステナイト変態開始温度、Arは終了温度である。

【0017】ここまでの曲げ試験はすべて室温で行っているが、さらに液体窒素中でも試験片を変形し、加熱して形状回復が見られるか調べた。その結果も加えて形状記憶効果の有無をまとめたのが図8である。加熱により少しでも形状回復が見られるものは形状記憶効果があるとした。この結果、12Nb7Sn、16Nb6Sn、18Nb5Snは室温では形状回復が見られなかったが、液体窒素温度で変形したときには回復が観察され

た。今回作成した合金で、室温でも液体窒素温度でも形状記憶効果が見られなかったのは18Nb6Snと20Nb6Snであった。

【0018】ここで、マルテンサイト変態温度と形状記憶効果の発現について簡単に述べる。図9に形状記憶効果と超弾性(変態擬弾性)の出現条件を示す模式図を示す。この図からわかるように、形状記憶効果が発現するには変形温度でマルテンサイト変態が起こっているか、または変形時に応力が加わる事によって応力誘起マルテンサイトが生成し、それが除荷しただけでは完全に逆変態せずに、マルテンサイトが残っていることが必要である。このマルテンサイトの双晶変形が担っている分のひずみが、Ar点以上の温度に加熱して逆変態が起こるときに回復するのである。

【0019】したがって、室温における曲げ試験で形状回復が見られなかったということは、その合金は室温ではマルテンサイト相ではなく母相のままであるか、あるいは応力誘起マルテンサイトが生成しても除荷により完全に逆変態が完了するということになる。しかし、後者は完全な超弾性を示すことになるが、ここでは完全な超弾性は得られていない。このため、室温での曲げ試験で形状回復を示さない合金はそのMs点が室温より低くかつ応力誘起マルテンサイト変態も起こっていないということになる。さらに図8に示したように、室温での変形では回復しなかった高Nbおよび高Sn合金でも、液体窒素温度での変形で回復するものがあることから考えると、Ti-Nb-Sn三元系合金ではNb量、Sn量ともに増加に伴いマルテンサイト変態点は低下する傾向にあることが見出される。

【0020】次に、図4、図5、図6の写真で見られたように、ある合金組成で残留ひずみが小さくなる原因は以下のように超弾性と結びつけると理解できる。第一に、これらの合金のAs点が室温以下でかつAr点が室温よりも少し低い温度であり、さらにMd点が室温以上であれば、室温において図9の超弾性の出現条件を部分的に満たすことになり、部分的な超弾性の効果と考えることができる。

【0021】ここで、Md点は応力誘起マルテンサイトが生成する最高温度であり、一般的にすべり臨界応力の上昇と共に増加する。第二に、As、Ar共に室温以下であるが、すべり臨界応力が低い場合、転位による不可逆的永久変形の寄与により、完全な超弾性発現が阻害されていると考えることもできる。実際、優れた超弾性を示すTiNi合金でもすべり臨界応力を上昇させる超弾性処理を行わないと完全な超弾性は発現しない。いずれにせよ、変形応力の除荷による部分的形状回復の増加が原因と考えられる。

【0022】さらに、Ti-Nb-Sn合金の機械的性質、形状記憶特性、超弾性特性を調査するために引張試験を行った。試験は16Nb4Sn、17Nb4Sn、

18Nb4Snの3種類の合金について行った。この3つを選んだ理由は3つある。まず1つ目は、オーステナイト変態点およびマルテンサイト変態がすべて求められていることが挙げられる。2つ目は、室温近傍で作動する形状記憶合金を目標としており、変態点が高すぎても低すぎても望ましくないが、これら3つは変態点がおおよそ±100℃以内に収まっており、十分に研究の指針となりうると思われる温度範囲に変態点があることが挙げられる。そして3つ目は、相変態・相平衡の違いが挙げられる。即ち、16Nb4Snは M_f 点が31℃と室温で完全にマルテンサイトとなっている。17Nb4Snはその M_s 点が-23℃なので室温ではマルテンサイトではないが、変形時に応力誘起マルテンサイト変態が起こる可能性があり、また A_s 点が60℃なので除荷しても応力誘起マルテンサイトは残存する。18Nb4Snは A_f 点が-23℃なので室温ではマルテンサイト変態しておらず、応力誘起マルテンサイト変態も除荷により消えると考えられるので、超弾性効果を示す可能性がある。このように、変態点と試験温度の関係によって挙動は3パターン考えられるが、16Nb4Sn、17Nb4Sn、18Nb4Snならば室温で3つとも網羅できるので、試験が容易であり、室温で行っているほかの実験と比較して議論することもできるという利点があるためである。なお、ここでは機械試験により得られた“見かけ”のひずみ量を基に説明する。

【0023】引張試験によって、16Nb4Snと17Nb4Snは、弾性変形に続いて降伏が起こって傾きが一時的に穏やかになり、その後また傾きが急になるという挙動を示した。また、18Nb4Snにも降伏して傾きに変化する部分が見られた。

【0024】16Nb4Snは室温では完全にマルテンサイト変態しているのので、降伏して傾きが穏やかになっている領域はすべり変形ではなく、マルテンサイトバリエーションの再配列が進行することによって格子不変変形が起こっている領域であると考えられる。

【0025】一方、17Nb4Snは室温ではマルテンサイト変態していないので、傾きの穏やかな領域は応力誘起マルテンサイトの生成と成長ならびに生成した応力誘起マルテンサイトの双晶界面の移動によるものと思われる。そこで、応力誘起マルテンサイトが生成していることを確認するため、5%のひずみを印加したあと除荷した17Nb4Snの引張試験片の顕微鏡観察を行った。

17Nb4Snは M_s 点が-23℃、 A_s 点が60℃なので除荷しても応力誘起マルテンサイトは消滅せずに観察できる。そこで引張試験片に応力が加わるゲージ長部分と、応力が加わらないつまみ部分を観察したところ、

(a)のゲージ長部分ではマルテンサイトが観察されたが、(b)のつまみ部分ではマルテンサイトは観察されなかった。したがって、応力誘起マルテンサイトの生成が確認され、傾きの穏やかな領域は応力誘起マルテン

サイトの生成によるものであることがわかった。また、

(a)では内部に多数の平行な双晶組織を含む大きなマルテンサイトのプレートが数多く観察されているが、双晶の方向は各々の結晶粒内ですべて同じ向きを向いている。また、焼入れによって析出したマルテンサイトプレート中の双晶にはこのような傾向は見られない。これは引張方向に応力が加わったために、双晶界面が応力に対応して移動したことによると考えられる。

【0026】18Nb4Snの降伏も、その変態点から考えて応力誘起マルテンサイトの生成によるものであると思われる。

【0027】ここで降伏応力は、応力-ひずみ線図の弾性変形部を延長した直線と、傾きが穏やかになった部分の直線部を延長した直線との交点を降伏応力として求めることによって、破断伸びは3つとも17%以上で、良好な加工性を有していることがわかった。

【0028】室温での引張試験結果を踏まえて、 M_f 以下から A_f 以上までの種々の温度で約4~5%まで引張り、除荷した後、 A_f 点以上に加熱して形状を回復させるという試験を行った。試験を行った合金は3種類とも同じような挙動を示したので、典型例として17Nb4Snの結果を図10に示す。低温側では弾性変形領域が短く、短い応力で降伏が起こるが、温度が上がるにつれて降伏応力が増加している。また、除荷した後 A_f 点以上の温度に加熱して形状を回復させたときの様子を点線の矢印で示してあるが、 A_f 以下の試験温度では残留ひずみはすべて加熱によって完全に回復したが、試験温度が A_f 以上のときは回復が起こらないことが確認できた。

【0029】室温での引張試験結果を踏まえて、 M_f 以下から A_f 以上までの種々の温度で約4~5%まで引張り、除荷した後、 A_f 点以上に加熱して形状を回復させるという試験を行った。試験を行った合金は3種類とも同じような挙動を示したので、典型例として17Nb4Snの結果を図10に示す。低温側では弾性変形領域が短く、低い応力で降伏が起こるが、温度が上がるにつれて降伏応力が増加している。また、除荷した後 A_f 点以上の温度に加熱して形状を回復させたときの様子を点線の矢印で示してあるが、 A_f 以下の試験温度では残留ひずみはすべて加熱によって完全に回復したが、試験温度が A_f 以上のときは回復が起こらないことが確認できた。

【0030】すなわち、本実験結果から明らかなように、NbおよびTaはTiおよびZrのマルテンサイト変態温度を下げるβ安定型であり、TiおよびZrのマルテンサイト変態・形状記憶効果を人体に使用できる室温近傍まで下げることができる。Snはα安定型元素であるもののマルテンサイト変態温度をほとんど上昇させず、β相を不安定化しマルテンサイトを熱弾性型にすることができる。また、形状記憶効果の発現にはマルテン

サイト逆変態を制御する短範囲規則度が重要な因子であるといわれているが、SnはTiおよびZr原子と強い相互作用を有しており、強い短範囲規則化を示すことが期待される点も安定した形状記憶効果の発現に有利であり、マルテンサイト変態すなわち形状記憶特性を生体用として使用できるようにSnを適量添加することにより、人体の温度である36℃前後で形状記憶特性が得られることが明らかになった。

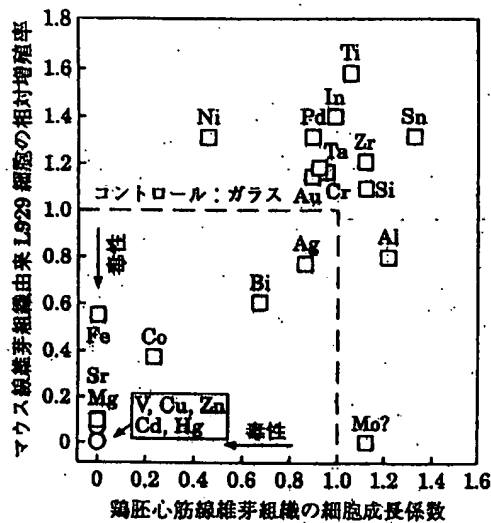
【図面の簡単な説明】

【図1】純金属の細胞毒性を示すグラフである。

【図2】分極抵抗および純金属、Co-Cr合金およびステンレス鋼の生体適合性の相互関係を示すグラフである。

【図3】本発明の比較実験に用いた合金の試料組成表で

【図1】



純金属の細胞毒性

ある。

【図4】簡易曲げ試験結果（加熱前と加熱後）の一例を示す写真である。

【図5】簡易曲げ試験結果（加熱前と加熱後）の一例を示す写真である。

【図6】簡易曲げ試験結果（加熱前と加熱後）の一例を示す写真である。

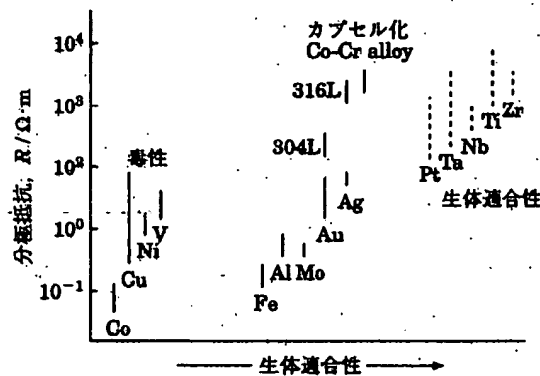
【図7】簡易曲げ試験による形状回復率を示すグラフである。

10 【図8】形状記憶効果の有無を示すグラフである。

【図9】形状記憶効果と超弾性（変態擬弾性）の出現条件を示す模式図である。

【図10】17Nb4Snの種々の温度における応力-ひずみ線図である。

【図2】



分極抵抗および純金属、Co-Cr合金およびステンレス鋼の生体適合性の相互関係

【図3】

試料名	Ti (at.%)	Nb (at.%)	Sn (at.%)
10Nb4Sn	86	10	4
10Nb3Sn	85	10	5
10Nb6Sn	84	10	6
12Nb3Sn	85	12	3
12Nb4Sn	84	12	4
12Nb5Sn	83	12	5
12Nb6Sn	82	12	6
12Nb7Sn	81	12	7
12Nb8Sn	80	12	8
14Nb3Sn	83	14	3
14Nb4Sn	82	14	4
14Nb5Sn	81	14	5
14Nb6Sn	80	14	6
14.5Nb3Sn	82.5	14.5	3
14.5Nb4Sn	81.5	14.5	4
14.5Nb5Sn	80.5	14.5	5
15Nb3Sn	82	15	3
15Nb4Sn	81	15	4
15Nb5Sn	80	15	5
15.5Nb3Sn	81.5	15.5	3
15.5Nb4Sn	80.5	15.5	4
15.5Nb5Sn	79.5	15.5	5
16Nb4Sn	80	16	4
16Nb5Sn	79	16	5
16Nb6Sn	78	16	6
17Nb4Sn	79	17	4
17.5Nb4Sn	78.5	17.5	4
18Nb4Sn	78	18	4
18Nb5Sn	77	18	5
18Nb6Sn	76	18	6
18.5Nb4Sn	77.5	18.5	4
19Nb4Sn	77	19	4
20Nb4Sn	76	20	4
20Nb6Sn	74	20	6

【図4】

(a) 14Nb4Sn



(b) 16Nb4Sn



(c) 17Nb4Sn



加熱前

加熱後

Fig. 簡易曲げ試験結果

(a) 14Nb4Sn, (b) 16Nb4Sn, (c) 17Nb4Sn

【図5】

(d) 18Nb4Sn



(e) 20Nb4Sn

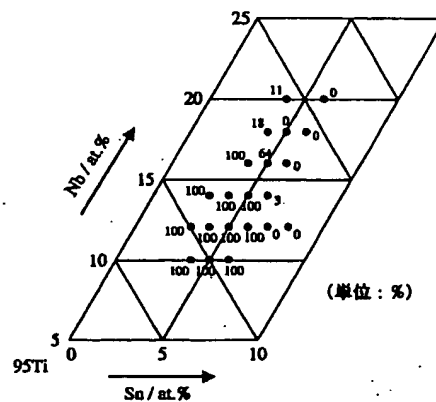


加熱前

加熱後

簡易曲げ試験結果

【図7】



簡易曲げ試験による形状回復率

【図 6】

(f) 12Nb4Sn



(g) 12Nb6Sn



(h) 12Nb7Sn



(i) 12Nb8Sn

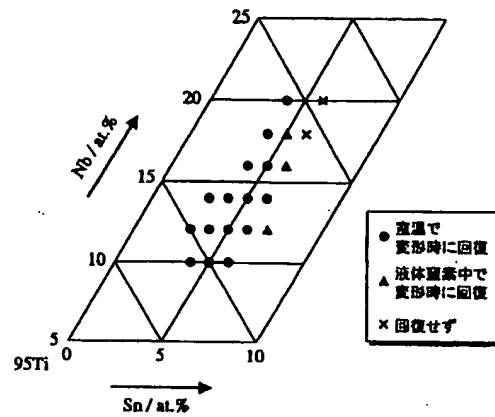


加熱前

加熱後

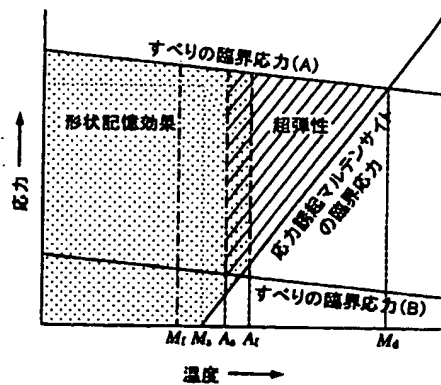
Fig. 簡易曲げ試験結果

【図 8】



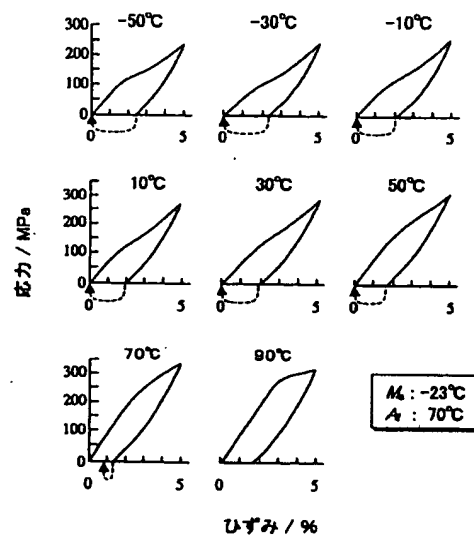
形状記憶効果の有無

【図 9】



形状記憶効果と超弾性（変態超弾性）の
出現条件を示す模式図

【図 10】



17Nb4Sn の種々の温度における応力 - ひずみ線図

フロントページの続き

(72)発明者 細田 秀樹

茨城県つくば市吾妻四丁目104棟403号

Fターム(参考) 4C081 AB03 AB06 BA15 BB08 CG03